

# Oberflächenaktivitätsbestimmungen und Geltungsbereich der Traube'schen Regel

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät der  
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

PAUL STERNGLANZ

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Februar 1934

Tag der Promotion: 9. Mai 1934

---

Druck: Doktordruck — Graphisches Institut Paul Funk,  
Berlin SW 68, Friedrichstr. 231.

Referenten: Prof. Dr. M. Bodenstein  
Prof. Dr. W. Schlenk



Meinen lieben Eltern



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

Die Oberflächenspannung von wässrigen Lösungen der gesättigten Alkohole und Fettsäuren wurde nach verschiedenen Methoden bestimmt, und die Meßresultate zur Ermittlung der Quotienten der Traube'schen Regel verwendet. Die Anwendbarkeitsgrenzen der Steighöhenmethode wurden besprochen, und die nach verschiedenen Methoden ermittelten Oberflächenaktivitäten und Traube'schen Quotienten miteinander verglichen. Oberflächenaktivitätsmessungen von isomeren Stoffen und von homologen Stoffen mit verzweigten Ketten wurden ausgeführt, und die Geltung der Regel auf diesem Gebiet untersucht.

Die von J. Traube 1891 gefundene Regel, nach welcher „in homologen Reihen kapillaraktiver Stoffe die konstanten Endwerte der Molekularkohäsion  $\epsilon/c^*$  sich für hinreichend verdünnte Lösungen wie  $1 : 3^1 : 3^2 : 3^3 \dots$  verhalten“, hat oft den Gegenstand eingehender Untersuchungen gebildet. In vorliegender Arbeit soll geprüft werden, bis zu welchen Gliedern der homologen Reihen und bis zu welchen Konzentrationen die Regel noch unverändert gilt. Desgleichen soll untersucht werden, ob sich auch bei anderen verwandten Stoffgruppen (z. B. isomere Stoffe) der Traube'schen Regel ähnliche Gesetzmäßigkeiten finden lassen. Im Zusammenhang mit diesen Fragen war festzustellen, inwieweit die nach verschiedenen Oberflächenspannungs-Meßmethoden gewonnenen Resultate miteinander übereinstimmen.

---

\*)  $\epsilon$  ist die Differenz zwischen der Oberflächenspannung des Wassers und derjenigen der Lösung von der Konzentration  $c$ .

**Messungen der Oberflächenspannung von wässrigen Lösungen der gesättigten Alkohole ( $C_n H_{2n+2} O$ ) und Fettsäuren ( $C_n H_{2n} O_2$ ) nach der Steighöhenmethode und Bestimmungen der Quotienten der Traube'schen Regel.**

Die Steighöhen wurden mit Hilfe des von Traube (1) beschriebenen einfachen Kapillarmeters bei einer Zimmertemperatur von annähernd  $20^\circ C$  gemessen. Die geringe Temperaturkorrektur wurde jeweils berücksichtigt. Die zwei Spitzen der Metallskala, an der die Kapillarröhre befestigt war, wurden mit Hilfe einer Mikrometerschraubenvorrichtung auf die Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit eingestellt. Es wurde dann in üblicher Weise durch mehrmaliges Aufsaugen der Flüssigkeit für die Einstellung des Meniskus gesorgt. Die Reinigung der Röhre erfolgte nach jedem Versuch mittels Alkohol und Wasser, zuweilen auch mit Salpetersäure. Die Substanzen, welche gelöst wurden, wurden als rein von den Firmen Schering-Kahlbaum, Berlin-Adlershof und Fraenkel & Landau, Berlin-Oberschöneweide, bezogen und durch nochmalige fraktionierte Destillation weiter gereinigt, was insbesondere bei den höheren Gliedern der homologen Reihen erforderlich war.

Es wurde davon abgesehen, die spezifischen Gewichte der Lösungen zu bestimmen, da in erster Linie in Ergänzung der Traube'schen Arbeiten nur die höheren Glieder der Reihen interessierten. Hier handelt es sich um sehr verdünnte Lösungen, deren spezifische Gewichte von dem des Wassers kaum verschieden sind und es ist für die Fragen, welche hier entschieden werden sollten, recht gleichgültig, ob wir die Produkte aus Steighöhe und spezifischem Gewicht oder die Steighöhe allein zugrunde legen. Die Abweichungen sind bei den höheren Gliedern so minimal, daß dadurch die erste Dezimale des Traube'schen Quotienten nicht verändert wird.

In Ergänzung der eigenen Messungen wurden bei den Fettsäuren noch eine Anzahl bereits in der Literatur veröffentlichter Messungen von Traube (2), Drucker (3) und B. v. Szyszkowski (4) mitverwertet. Sämtliche Messungen wurden dreimal wiederholt und der Mittelwert in den Tabellen angegeben. Die Abweichungen der Einzelmessungen vom Mittelwert betrugen niemals mehr als 0,5, meist nur 0,2 mm. Der Durchmesser der Kapillarröhre wurde gleich 0,1525 mm gefunden.

Für Wasser wurde (bei  $t = 20^\circ C$ ) 72,6 Dyn/cm gemessen.

In den Tabellen 1 und 2 finden sich die für die verschiedenen Konzentrationen ( $c$ ) gemessenen Oberflächenspannungswerte ( $\gamma$ ). Die so experimentell festgestellten Werte wurden nun in Kurven dargestellt, indem als Abszisse die  $c$  in millimol/L und als Ordinate die  $\gamma$  in Dyn/cm angegeben wurden. Aus diesen Kurven ist für jede Lösung die einer bestimmten Oberflächenspannung entsprechende Konzentration ohne weiteres abzulesen.

In sämtlichen Tabellen sind die normalen Alkohole und Säuren nur mit der Anzahl C-Atome angegeben.  $C_{7\text{ iso}}$  ist ein Gemisch von  $\gamma$ - und  $\beta$ -Methylpropyl-Carbinol.  $C_8\text{ sek.}$  ist Methyl-n-Hexyl-Carbinol.

Zur Bestimmung des Traube'schen Quotienten (Q), d. h. des Oberflächenaktivitätsverhältnisses benachbarter homologer Stoffe können mehrere Verfahren eingeschlagen werden. Entweder man vergleicht die  $\gamma$ -Werte von Lösungen gleicher Konzentration, oder man vergleicht die c-Werte isokapillarer Lösungen. Auch die Konstanten der S z y s z k o w s k i'schen Gleichung können dazu verwandt werden. Im vorliegenden Fall wurde so verfahren, daß aus den c— $\gamma$  Kurven von zwei benachbarten Gliedern der homologen Reihe für isokapillare Lösungen die zugehörigen c abgelesen wurden. In den Tabellen 3 und 4 sind in der ersten Spalte die Oberflächenspannungen angegeben, bei welchen die aus den Kurven abgelesenen c isokapillarer Lösungen miteinander verglichen wurden. In den nächsten Spalten befinden sich diese c-Werte. Ihr Verhältnis, Q, ist in den Zwischenspalten angegeben.

Tabelle 3 und 4 zeigen, daß für ein bestimmtes Homologenpaar Q (für isokapillare Lösungen) um so größer ist, bei je niedrigerem  $\gamma$  der Q-Wert ermittelt wurde. Das Minimum von Q muß demnach beim höchsten  $\gamma$  (in vorliegenden Tabellen bei 65 Dyn/cm) liegen. Für die verschiedenen Homologenpaare liegt dieser Minimalwert über 2,9. Erst für das Verhältnis  $C_6 : C_7$  trifft dies nicht mehr zu (siehe weiter unten).

Die Q-Werte, die für ein bestimmtes Homologenpaar der Säurereihe erhalten werden, sind etwas größer als diejenigen, die sich für das entsprechende Homologenpaar der Alkoholareihe (mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome) berechnen lassen. Für das Verhältnis  $C_3 : C_4$  trifft dieses scheinbar nicht zu, da Isopropyl- zu Isobutylalkohol größere Quotienten als Propion- zu Buttersäure aufweisen. Dies ist jedoch, wie später gezeigt wird, darauf zurückzuführen, daß es sich bei den erwähnten Alkoholen nicht um einander bezüglich der Konstitution entsprechende Homologe handelt, denn Isopropylalkohol ist sekundär, Isobutylalkohol dagegen primär.

Die Quotienten, welche sich bei einer bestimmten Oberflächenspannung für verschiedene Alkohol-Homologenpaare ergeben, liegen für die niedrigen Glieder durchschnittlich über 3 (das Minimum ist 2,9), sie verkleinern sich aber erheblich, anfangen von  $C_6 : C_7$ . Dieselbe Erscheinung ist bei den Säuren erst beim Vergleich von  $C_7$  mit  $C_8$  deutlich ausgeprägt. Es hängt dies offenbar mit der Verwendung der Steighöhenmethode zusammen, da sich bei der Oktylsäure Schwierigkeiten bei der Messung ergeben. Dasselbe gilt für die Alkohole, wo diese Schwierigkeiten bereits bei  $C_7$  auftreten.

Tabelle 1.

Steighöhenmessungen wässriger Lösungen von Alkoholen.  $t = 20^{\circ} \text{C.}$ 

|           |          |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $C_4$     | c        | 0    | 500  | 1000 |      |      |      |      |      |      |      |      |
|           | $\gamma$ | 72,6 | 35,1 | 25,5 |      |      |      |      |      |      |      |      |
| $C_5$ iso | c        | 0    | 5    | 10   | 20   | 30   | 50   | 100  | 150  | 200  | 250  | 332  |
|           | $\gamma$ | 72,6 | 69,1 | 65,5 | 58,5 | 55,9 | 50,5 | 41,9 | 37,0 | 32,8 | 29,8 | 26,4 |
| $C_6$     | c        | 0    | 2,0  | 2,8  | 3,2  | 3,6  | 4,0  | 6,0  | 8,0  | 10,0 | 12,0 | 16,0 |
|           | $\gamma$ | 72,6 | 68,7 | 67,3 | 66,5 | 65,5 | 64,7 | 60,8 | 57,2 | 54,2 | 52,0 | 48,0 |
|           | c        | 20,0 | 30,0 | 40,0 | 57,0 |      |      |      |      |      |      |      |
|           | $\gamma$ | 44,5 | 39,1 | 35,0 | 28,8 |      |      |      |      |      |      |      |
| $C_7$     | c        | 0    | 0,5  | 1,0  | 2,0  | 3,0  | 4,0  | 5,0  | 6,0  | 8,0  |      |      |
|           | $\gamma$ | 72,6 | 70,7 | 68,8 | 64,0 | 58,7 | 53,3 | 49,2 | 46,0 | 40,8 |      |      |
| $C_8$ sek | c        | 0    | 23,8 | 28,6 | 33,3 | 35,7 | 40,0 | 50,0 | 51,0 | 80,0 |      |      |
|           | $\gamma$ | 72,6 | 53,9 | 51,3 | 48,6 | 47,1 | 45,6 | 41,9 | 41,2 | 32,1 |      |      |

Tabelle 2.

Steighöhenmessungen wässriger Lösungen von Fettsäuren.  $t = 20^{\circ} \text{C.}$ 

|       |          |      |      |      |      |      |      |      |      |  |
|-------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|--|
| $C_6$ | c        | 0    | 3,7  | 5,0  | 10,0 | 20,0 | 25,0 | 30,0 |      |  |
|       | $\gamma$ | 72,6 | 66,6 | 64,0 | 57,2 | 48,6 | 45,6 | 43,3 |      |  |
| $C_7$ | c        | 0    | 1,33 | 2,66 | 4,00 | 6,00 | 8,00 |      |      |  |
|       | $\gamma$ | 72,6 | 66,6 | 60,6 | 55,4 | 49,8 | 45,2 |      |      |  |
| $C_8$ | c        | 0    | 0,6  | 1,0  | 1,5  | 2,0  | 3,0  | 3,5  | 4,2  |  |
|       | $\gamma$ | 72,6 | 69,6 | 64,4 | 58,7 | 54,3 | 45,9 | 40,8 | 37,8 |  |

Tabelle 3.

Oberflächenaktivitäten von Alkoholen (aus Steighöhenmessungen ber.).  $t = 20^{\circ} \text{C.}$ 

| $\gamma$ | $C_2$<br>c | Q   | $C_3$<br>c | $C_3$ iso<br>c | Q*) | $C_4$ iso<br>c | $C_5$<br>c | Q   | $C_6$<br>c | Q   | $C_7$<br>c |
|----------|------------|-----|------------|----------------|-----|----------------|------------|-----|------------|-----|------------|
| 65       | 360        | 3,2 | 113        | 113            | 3,3 | 34             | 11,5       | 2,9 | 3,9        | 2,2 | 1,75       |
| 60       | 710        | 3,2 | 222        | 240            | 4,0 | 60             | 18,5       | 2,9 | 6,4        | 2,3 | 2,75       |
| 55       | 1200       | 3,3 | 360        | 410            | 3,8 | 108            | 27,0       | 2,9 | 9,4        | 2,5 | 3,70       |
| 50       | 1900       | 3,4 | 560        | 700            | 4,0 | 172            | 41,0       | 3,0 | 14,0       | 2,9 | 4,80       |
| 45       | 3100       | 3,7 | 840        | 1000           | 4,4 | 228            | 62,5       | 3,2 | 19,4       | 3,1 | 6,27       |
| 40       | 4600       | 4,0 | 1140       |                |     |                |            |     | 28,0       | 3,3 | 8,50       |
| 35       | 6100       | 3,9 | 1530       |                |     |                |            |     | 39,6       | 3,3 | 12,10      |
| 27       | 13260      | 2,8 | 4790       |                |     |                |            |     |            |     |            |

\*) Aus Traube'schen Messungen berechnet.

Tabelle 4.

Oberflächenaktivitäten von Fettsäuren (aus Steighöhenmessungen ber.),  $t = 20^{\circ} \text{C}$ .

| $\gamma$ | C <sub>1</sub><br>c | Q<br>(Dr) | C <sub>2</sub><br>c | Q<br>(Dr) | C <sub>3</sub><br>c | Q<br>(Dr) | C <sub>4</sub><br>c | C <sub>4</sub><br>c | Q<br>(Sz) | C <sub>5</sub><br>c | Q<br>(Sz) | C <sub>6</sub><br>c | C <sub>6</sub><br>c | Q   | C <sub>7</sub><br>c | Q   | C <sub>8</sub><br>c |
|----------|---------------------|-----------|---------------------|-----------|---------------------|-----------|---------------------|---------------------|-----------|---------------------|-----------|---------------------|---------------------|-----|---------------------|-----|---------------------|
| 65       | 1780                | 4,0       | 440                 | 3,4       | 131                 | 3,1       | 43                  | 46                  | 3,1       | 15                  | 2,9       | 5,2                 | 4,4                 | 2,6 | 1,70                | 1,8 | 0,95                |
| 60       | 3370                | 3,6       | 930                 | 3,3       | 286                 | 3,5       | 82                  | 83                  | 3,2       | 26                  | 3,0       | 8,6                 | 7,6                 | 2,9 | 2,75                | 2,0 | 1,37                |
| 55       | 6000                | 4,0       | 1500                | 3,4       | 440                 | 3,3       | 134                 | 147                 | 3,4       | 43                  | 3,2       | 13,3                | 12,2                | 3,0 | 4,10                | 2,2 | 1,88                |
| 50       | 11860               | 4,3       | 2730                | 3,7       | 740                 | 3,4       | 220                 | 234                 | 3,4       | 68                  | 3,5       | 19,6                | 18,0                | 3,1 | 5,85                | 2,4 | 2,44                |
| 45       | 16960               | 3,5       | 4900                | 4,0       | 1220                | 3,6       | 340                 | 370                 | 3,6       | 102                 | 3,5       | 29,9                | 26,0                | 3,3 | 8,00                | 2,7 | 3,00                |
| 40       |                     |           |                     |           | 2120                | 4,1       | 520                 | 564                 | 3,6       | 155                 | 3,7       | 42,0                |                     |     |                     |     |                     |
| 35       |                     |           |                     |           | 3770                | 4,7       | 800                 | 870                 | 3,8       | 232                 | 3,9       | 60,0                |                     |     |                     |     |                     |
| 30       |                     |           |                     |           | 10100               | 5,8       | 1740                |                     |           |                     |           |                     |                     |     |                     |     |                     |

Die mit (Dr) versehenen Q sind aus Drucker'schen Messungen, die mit (Sz) versehenen Q aus den Messungen von B. v. Szyszkowski berechnet, allen anderen Q liegen Messungen von Sternglanz zugrunde.

### Anwendbarkeitsgrenzen der Steighöhenmethode.

Traube, Drucker und v. Szyszkowski haben sich bei ihren Messungen der Steighöhenmethode bedient, weil diese gleichsam als klassisch angesehen und gegenüber anderen Methoden wie z. B. der Tropfmethode, besonders geschätzt wurde. Aus dem Umstande, daß bei wässrigen Lösungen von Alkoholen und Fettsäuren oberhalb der Nonylverbindungen keine oder ganz minimale Änderung des  $\gamma$  gegenüber dem Wasser eintrat, schloß Traube, daß derartige Alkohole, Fettsäuren usw. auch Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Benzol oder Verbindungen wie Schwefelkohlenstoff teils garnicht in Wasser löslich waren, teils nur in Form von Submikronen.

Dieser Schluß ist nicht berechtigt, da nach der stalagmometrischen, stagonometrischen oder der Blasendruckmethode ganz andere Ergebnisse erzielt werden.

Die nach der Steighöhenmethode erhaltenen  $\gamma$ -Werte liegen für Oktyl- und Nonylalkohol im Mittel etwa 15 Dyn/cm höher als die entsprechenden stagonometrischen Werte, während für Methyl- bis Hexylalkohol und für Ameisen- bis Heptylsäure die Steighöhenmessungen mit den Stalagmometermessungen gut übereinstimmen. Hierbei wurde die Steighöhenmethode wie üblich ausgeführt, indem die zu messende Flüssigkeit dreimal bis an das Ende der Kapillarröhre (hier etwa 200 mm über den Wasserspiegel) aufgesogen wurde.

Erfolgte dagegen das Aufsaugen bis zu verschiedenen Höhen oberhalb des Meniskus, so lagen die Steighöhenwerte bei einer um so geringeren Höhe, je geringer die Höhe des jeweiligen Aufsaugens gewählt und je öfter das Aufsaugen wiederholt wurde. Zum Schluß

erzielte man einen niedrigsten Grenzwert, der weder durch wiederholtes Aufsaugen, noch durch Verlängerung der Wartezeit verändert wurde. Die nach diesem modifizierten Verfahren erhaltenen Endwerte stimmten für Heptyl-, Oktyl- und Nonylalkohol mit den nach anderen Methoden gemessenen Werten überein. Angefangen vom Dezylalkohol versagt aber auch dieses modifizierte Verfahren.

Man kann daher über die Steighöhenmethode sagen, daß sie bis zum Hexanol noch gut anwendbar, für Heptyl-, Oktyl- und Nonylalkohol nur mit Vorsicht zu gebrauchen ist und vom Dezylalkohol aufwärts unbedingt verworfen werden muß. Berücksichtigt man aber, daß sich für die hohen Glieder nur ein modifiziertes Verfahren als überhaupt brauchbar erwiesen hat, so muß erkannt werden, daß auch schon für Heptylalkohol die Steighöhenmethode praktisch nicht mehr in Frage kommt.

Dasselbe gilt naturgemäß auch für die höheren Glieder der Fettsäuren.

### Messungen nach den Tropfmethoden.

Im folgenden sind die experimentellen Ergebnisse für die Lösungen der Alkohole und Säuren zusammengestellt, wie sie mit Hilfe der von Traube (5) angegebenen stagonometrischen Methode erzielt wurden. Die Abtropfgeschwindigkeit wurde so reguliert, daß der Wassertropfen sich in 25 sec. bildete. Da es sich um eine dynamische Methode handelt, spielt an und für sich auch die Geschwindigkeit des Abtropfens eine Rolle. Durch besondere Versuche, in denen die Tropfbildungsgeschwindigkeit von 10—200 sec. variiert wurde, konnte indessen festgestellt werden, daß die gewählte Zeit für die Bildung eines Tropfens groß genug war, um keine wesentliche Veränderung in der Tropfengröße mehr zu verursachen.

War das Kapillarimeter nach der modifizierten Methode bei n-Oktylalkohol noch anwendbar, so versagte seine Anwendung beim Dezylalkohol völlig, da die großen unregelmäßigen Schwankungen der Steighöhe darauf schließen ließen, daß selbst, wenn die Dezylalkohollösung durchsichtig war, die Benetzung der Wände sich höchst mangelhaft gestaltete. Bei Anwendung der stagonometrischen Methode waren die Ergebnisse wesentlich günstiger. Nach dieser Methode konnte noch Dezyl-, Undezyl- und selbst Zetylalkohollösung untersucht werden. Die immerhin vorhandenen Schwankungen der einzelnen Meßwerte betrugen für Dezylalkohol nicht mehr als 2 Dyn/cm. Größer waren sie bei den Lösungen des Undezylalkohols; eine Lösung von der Konzentration  $7 \times 10^{-5}$  Mol/L zeigte z. B. in verschiedenen Einzelmessungen 79,4 bzw. 76,2 bzw. 84,4 Skalenteile pro Tropfen. Gesättigte Undezylalkohollösung zeigte 43,0 Skalenteile pro Tropfen, was immerhin noch für starke Oberflächenaktivität

des Undezyllalkohols spricht. Gesättigte Zetylalkohollösung ergab in 3 Einzelmessungen 85,8 bzw. 86,5 bzw. 87,0 Skalenteile, während ein Tropfen Wasser, konstant, eine Größe entsprechend 93,5 Skalenteilen zeigte.

In den Tabellen 5 und 6 sind die nach den Tropfmethode erhaltenen Oberflächenspannungswerte für Säuren und Alkohole aufgeführt.

Tabelle 5.

Stagonometrische Messungen wässriger Lösungen von Alkoholen.  
t = 20° C.

|                    |   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| C <sub>5 iso</sub> | c | 0    | 5    | 20   | 50   | 100  | 200  | 250  |      |      |      |      |
|                    | γ | 72,6 | 68,8 | 59,5 | 51,4 | 43,4 | 35,1 | 32,1 |      |      |      |      |
| C <sub>6</sub>     | c | 0    | 2    | 4    | 6    | 8    | 10   | 14   | 20   | 30   | 40   |      |
|                    | γ | 72,6 | 68,2 | 63,4 | 59,5 | 55,9 | 53,3 | 49,7 | 45,8 | 41,6 | 37,1 |      |
| C <sub>7</sub>     | c | 0    | 0,8  | 1,0  | 2,0  | 3,0  | 4,0  | 5,0  | 6,0  | 7,0  | 8,0  |      |
|                    | γ | 72,6 | 67,0 | 65,0 | 57,2 | 52,8 | 49,1 | 46,2 | 44,1 | 41,8 | 40,4 |      |
| C <sub>8</sub>     | c | 0    | 0,1  | 0,5  | 1,0  | 1,5  | 2,0  |      |      |      |      |      |
|                    | γ | 72,6 | 70,6 | 59,5 | 50,1 | 44,3 | 40,1 |      |      |      |      |      |
| C <sub>9</sub>     | c | 0    | 0,1  | 0,2  | 0,3  | 0,4  | 0,5  | 0,6  | 0,7  | 0,8  | 0,9  | 1,0  |
|                    | γ | 72,6 | 69,5 | 62,5 | 56,3 | 50,7 | 46,8 | 43,9 | 41,4 | 38,7 | 37,9 | 36,7 |
| C <sub>10</sub>    | c | 0    | 0,05 | 0,06 | 0,08 | 0,09 | 0,10 | 0,20 | 0,30 | 0,40 | 0,50 |      |
|                    | γ | 72,6 | 70,7 | 69,9 | 67,1 | 65,3 | 61,2 | 47,9 | 40,4 | 37,3 | 34,2 |      |

Tabelle 6.

Stalagmometer-Messungen wässriger Lösungen von Fettsäuren.  
t = 20° C.

|                |   |      |       |       |       |       |       |       |      |
|----------------|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| C <sub>6</sub> | c | 0    | 2,7   | 6,0   | 10,0  | 15,0  | 21,4  | 25,0  | 30,0 |
|                | γ | 72,6 | 66,8  | 61,3  | 55,7  | 51,4  | 47,5  | 46,3  | 43,8 |
| C <sub>7</sub> | c | 0    | 0,73  | 1,60  | 2,67  | 4,00  | 5,70  | 6,67  | 8,00 |
|                | γ | 72,6 | 68,8  | 62,8  | 57,4  | 52,8  | 48,8  | 46,6  | 45,0 |
| C <sub>8</sub> | c | 0    | 0,38  | 0,83  | 1,39  | 2,08  | 2,97  | 3,47  | 4,17 |
|                | γ | 72,6 | 65,7  | 56,7  | 50,1  | 44,9  | 40,1  | 37,9  | 35,8 |
| C <sub>9</sub> | c | 0    | 0,163 | 0,272 | 0,409 | 0,585 | 0,681 | 0,817 |      |
|                | γ | 72,6 | 66,7  | 61,7  | 55,8  | 49,6  | 47,5  | 43,0  |      |

Tabelle 7 und 8 enthalten die entsprechenden Quotienten. Für ein bestimmtes Homologenpaar ist Q für isokapillare Lösungen um so größer, bei je niedrigerem γ die Q-Werte ermittelt werden.

Die Q-Werte bei einem bestimmten  $\gamma$  sind für die verschiedenen Homologenpaare verschieden. Für die niedrigeren Glieder ist  $Q > 3$  (Minim. 3,1), angefangen von  $C_8 : C_9$  wird Q sowohl bei den Säuren als auch bei den Alkoholen wesentlich kleiner. Nur für Nonyl- zu Kaprinsäure ist es wieder größer als 3.

Tabelle 7.

Oberflächenaktivitäten von Alkoholen (aus stagonometr. Messungen ber.).  $t = 20^\circ \text{C}$ .

| $\gamma$ | $C_{5iso}$<br>c | Q   | $C_6$<br>c | Q   | $C_7$<br>c | Q   | $C_8$<br>c | Q   | $C_9$<br>c | Q   | $C_{10}$<br>c | Q   | $C_{11}$<br>c |
|----------|-----------------|-----|------------|-----|------------|-----|------------|-----|------------|-----|---------------|-----|---------------|
| 65       | 11              | 3,3 | 3,3        | 3,3 | 1,00       | 3,3 | 0,30       | 1,9 | 0,162      | 1,7 | 0,095         | 1,3 | 0,067         |
| 60       | 19              | 3,4 | 5,8        | 3,6 | 1,60       | 3,2 | 0,50       | 2,1 | 0,240      | 2,3 | 0,105         | 1,2 | 0,087         |
| 55       | 36              | 4,1 | 8,8        | 3,6 | 2,45       | 3,4 | 0,72       | 2,2 | 0,325      | 2,4 | 0,135         |     |               |
| 50       | 58              | 4,3 | 13,5       | 3,6 | 3,75       | 3,7 | 1,00       | 2,4 | 0,420      | 2,3 | 0,180         |     |               |
| 45       | 88              | 4,1 | 21,4       | 3,9 | 5,45       | 3,8 | 1,42       | 2,5 | 0,565      | 2,3 | 0,245         |     |               |
| 40       | 133             | 4,1 | 32,8       | 4,0 | 8,25       | 4,1 | 2,00       | 2,6 | 0,757      | 2,3 | 0,330         |     |               |
| 35       | 202             | 4,4 | 45,8       | 3,8 | 12,10      |     |            |     | 0,975      | 2,1 | 0,470         |     |               |
| 31,4     | 262             | 4,7 | 55,7       |     |            |     |            |     |            |     |               |     |               |

Tabelle 8.

Oberflächenaktivitäten von Fettsäuren (aus Stalagmometer-Messungen ber.).  $t = 20^\circ \text{C}$ .

| $\gamma$ | $C_6$<br>c | Q   | $C_7$<br>c | Q   | $C_8$<br>c | Q   | $C_9$<br>c | Q   | $C_{10}$<br>c |
|----------|------------|-----|------------|-----|------------|-----|------------|-----|---------------|
| 65       | 3,6        | 2,8 | 1,31       | 3,3 | 0,405      | 2,1 | 0,200      | 2,9 | 0,070         |
| 60       | 7,0        | 3,2 | 2,16       | 3,3 | 0,650      | 2,1 | 0,310      | 2,8 | 0,110         |
| 55       | 10,8       | 3,3 | 3,30       | 3,5 | 0,950      | 2,2 | 0,428      | 3,0 | 0,146         |
| 50       | 17,0       | 3,3 | 5,10       | 3,7 | 1,390      | 2,4 | 0,572      | 3,1 | 0,182         |
| 45       | 26,7       | 3,4 | 7,85       | 3,8 | 2,060      | 2,7 | 0,752      | 3,1 | 0,240         |

### Vergleich der nach verschiedenen Methoden ermittelten Oberflächenaktivitäten und Traube'schen Quotienten.

In den Tabellen 9 und 10 sind die nach der Steighöhen-(Steig.)-, Tropfengewichts- (Tropf.)-, Stalagmometer- (Stag.)-, Blasendruck- (Blas.)- und Abreiß- (Abr.)-Methode ausgeführten Messungen von Forch (6) (F), Frumkin (7) (Fr), Hira Lal Roy (8) (HLR) und Stern- glanz (St) zusammengestellt. Man ersieht daraus, daß die Blas- Methode Werte ergibt, welche mit denen aus Stal.-Messungen ge- wonnenen gut übereinstimmen. Die Tropf.-Werte dagegen weichen schon von  $C_6$  an von den Stal.-Werten ab. Zwischen den Werten

der Abr.-Methode und denen der Stag.-Methode ergeben sich zum Teil sehr große Unterschiede.

Die Abweichungen zwischen den nach verschiedenen Methoden erhaltenen Werten vergrößern sich mit steigender Anzahl C-Atome.

Tabelle 9.

Abweichungen von n-Heptyl-(Önanth-)säure-Messungen nach versch. Methoden.  $t = 20^\circ \text{C}$ .

| $\gamma$ | Steig. (St.) | Stalag. (St.) | Tropf. (F.) |
|----------|--------------|---------------|-------------|
|          | c            | c             | c           |
| 65       | 1,70         | 1,31          | 0,95        |
| 60       | 2,75         | 2,16          | 1,60        |
| 55       | 4,10         | 3,30          | 2,60        |
| 50       | 5,85         | 5,10          | 3,80        |
| 45       | 8,00         | 7,85          | 5,90        |

Tabelle 10.

Abweichungen von n-Oktylsäure-(Kaprylsäure), Nonylsäure-, n-Dezylsäure-(Kaprinsäure) Messungen nach verschiedenen Methoden.  $t = 20^\circ \text{C}$ .

| $\gamma$ | $\text{C}_8$ |             |             |           | $\text{C}_9$ |             |             | $\text{C}_{10}$ |           |
|----------|--------------|-------------|-------------|-----------|--------------|-------------|-------------|-----------------|-----------|
|          | Stal. (St.)  | Blas. (HLR) | Tropf. (F.) | Abr.(Fr.) | Tropf. (F.)  | Blas. (HLR) | Stal. (St.) | Stag. (St.)     | Abr.(Fr.) |
|          | c            | c           | c           | c         | c            | c           | c           | c               | c         |
| 70       | 0,15         | 0,14        | —           | 0,13      | 0,105        | 0,086       | 0,076       | 0,013           | 0,032     |
| 65       | 0,40         | 0,40        | 0,32        | 0,25      | 0,207        | 0,146       | 0,200       | 0,022           | 0,070     |
| 60       | 0,65         | 0,66        | 0,52        | 0,45      | 0,278        | 0,204       | 0,310       | 0,038           | 0,110     |
| 55       | 0,96         | 0,98        | 0,80        | 0,70      | 0,352        | 0,280       | 0,428       | 0,060           | 0,146     |
| 50       | 1,39         | 1,50        | 1,22        | 1,03      | 0,448        | 0,406       | 0,572       | 0,090           | 0,182     |
| 45       | 2,06         | 2,14        | 1,75        | 1,53      | 0,548        | 0,560       | 0,752       | 0,136           | 0,240     |
| 40       | —            | —           | —           | —         | 0,710        | 0,746       | —           | —               | —         |

Tabelle 11.

Oberflächenaktivitäten von Fettsäuren (berechnet aus Forchs[6] Messungen nach der Tropfengewichtsmethode).

| $\gamma$ | $\text{C}_6$ | Q   | $\text{C}_7$ | Q   | $\text{C}_8$ | Q   | $\text{C}_9$ |
|----------|--------------|-----|--------------|-----|--------------|-----|--------------|
|          | c            |     | c            |     | c            |     | c            |
| 65       | 2,8          | 3,0 | 0,95         | 3,0 | 0,315        | 1,5 | 0,207        |
| 60       | 4,8          | 3,0 | 1,60         | 3,1 | 0,520        | 1,9 | 0,278        |
| 55       | 7,6          | 2,9 | 2,60         | 3,3 | 0,800        | 2,3 | 0,352        |
| 50       | 11,4         | 3,0 | 3,80         | 3,1 | 1,220        | 2,7 | 0,448        |
| 45       | 17,4         | 3,0 | 5,90         | 3,4 | 1,750        | 3,2 | 0,548        |
| 40       | —            | —   | —            | —   | 2,550        | 3,5 | 0,710        |

Tabelle 12.

Oberflächenaktivitäten von Fettsäuren (ber. aus Hira Lal Roys [8]  
Messungen nach der Blasendruckmethode).  $t = 20^\circ \text{C}$ .

| $\gamma$ | $C_7$<br>c | Q   | $C_8$<br>c | Q   | $C_9$<br>c |
|----------|------------|-----|------------|-----|------------|
| 65       | 1,31       | 3,2 | 0,395      | 2,7 | 0,146      |
| 60       | 2,16       | 3,3 | 0,655      | 3,2 | 0,204      |
| 55       | 3,15       | 3,2 | 0,980      | 3,5 | 0,280      |
| 50       | 4,85       | 3,2 | 1,500      | 3,7 | 0,406      |
| 45       | 7,25       | 3,4 | 2,140      | 3,8 | 0,560      |
| 40       | 10,60      | 3,7 | 2,860      | 3,8 | 0,746      |

Tabelle 13.

Abweichungen Traube'scher Quotienten, gebildet aus Frumkins (7)  
Dezylsäure- (Caprinsäure) Messungen mit Nonylsäuremessungen and.  
Beobachter.  $t = 20^\circ \text{C}$ .

| $\gamma$ | Q<br>$C_{10}^{(\text{Fr.})}/C_9^{(\text{HLR.})}$ | Q<br>$C_{10}^{(\text{Fr.})}/C_9^{(\text{F.})}$ | Q<br>$C_{10}^{(\text{Fr.})}/C_9^{(\text{St.})}$ | Q<br>$C_{10}^{(\text{St.})}/C_9^{(\text{St.})}$ |
|----------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 70       | 6,6                                              | 8,0                                            | 5,8                                             | 3,5                                             |
| 65       | 6,6                                              | 9,7                                            | 9,0                                             | 2,9                                             |
| 60       | 5,3                                              | 7,3                                            | 8,0                                             | 2,8                                             |
| 55       | 4,7                                              | 5,8                                            | 7,1                                             | 3,0                                             |
| 50       | 4,5                                              | 5,0                                            | 6,4                                             | 3,1                                             |
| 45       | 4,1                                              | 4,0                                            | 5,5                                             | 3,1                                             |

Obwohl die für ein und denselben Stoff nach verschiedenen Methoden ausgeführten Einzelmessungen wesentlich voneinander verschiedene  $\gamma$ -Werte ergeben, zeigen die Traube'schen Quotienten, welche aus nach derselben Methode ausgeführten Messungen berechnet wurden, im allgemeinen gute Übereinstimmung. Dies ist dem Umstand zu verdanken, daß die relativen Abweichungen bei  $C_6$ ,  $C_7$  und  $C_8$  die gleichen sind, so daß sie bei der Bildung der Quotienten fortfallen. Die Abweichungen in den Einzelmessungen verbieten es aber auf jeden Fall — besonders bei den höheren Homologen über  $C_8$  — Messungen, die nach verschiedenen Methoden ausgeführt worden sind, zur Bildung des Quotienten heranzuziehen, da so berechnete Quotienten nicht einmal eine ungefähre Orientierung über das Oberflächenaktivitätsverhältnis eines Homologenpaares ermöglichen (siehe Tabelle 13). Die Tropfmethode haben sich jedenfalls sowohl für die Messungen von Oberflächenaktivitäten als auch für die Ermittlung von Q durchaus bewährt.

Die Oberflächenaktivität von isomeren Stoffen.

Die Traube'sche Regel hat sich nicht nur aus Messungen von  $\gamma$  ergeben, sie hat sich auch für die verschiedensten physikalisch-chemischen

Vorgänge bestätigt, soweit diese in einfacher Beziehung zu den Oberflächen-Erscheinungen stehen

Neuerdings wurde im Traube'schen Labor. von Weber und Chatterji (9) gefunden, daß die Traube'sche Regel auch bei der Benetzungsbeeinflussung von festen Chemikalien durch Wasser gilt, und zwar mit dem üblichen Quotienten.

Auch die Messungen welche Cassel und Formstecher (10) an Kohlenwasserstoffen wie Butan, Hexan und Heptan ausgeführt hatten, führten zu Regelmäßigkeiten, welche der Traube'schen Regel entsprechen. Der Quotient ist hier durchschnittlich 2,5.

Während es sich bei der Traube'schen Regel als solcher um ein Zahlenverhältnis für homologe Stoffe handelt, hat Traube bereits gezeigt, daß auch beim Vergleich anderer, in Wasser gelöster vergleichbarer Stoffe einfache Zahlenverhältnisse auftreten. So findet Traube (1) das einfache Zahlenverhältnis von annähernd 1:1 beim Vergleich von normalen und iso-Alkoholen bzw. normalen und iso-Fettsäuren bzw. Fettsäuren und mit ihnen isomeren Estern. Andererseits fand er das Verhältnis von annähernd 2:1 beim Vergleich von Allyl- und Propylverbindungen. Es ist noch darauf hinzuweisen, daß bei den Aminen der Quotient bei einer Änderung um eine  $\text{CH}_2$  Gruppe — also für homologe Stoffe — nicht durch das Verhältnis 1:3, sondern durch 1:2 gegeben war. Auch machte Traube bereits darauf aufmerksam, daß oberflächenaktive Amin- und Hydroxylverbindungen Kurven ergeben, welche sich nahezu decken. Dies gilt ganz besonders für Stoffe Phenole und entsprechende aromatische Amine. Es schien hiernach, daß in bezug auf die Oberflächenaktivität verwandter Stoffe bestimmte Zahlenbeziehungen vorhanden sind.

Tabelle 14 enthält  $\gamma$ -Messungen von isomeren Amylalkoholen. In Tab. 15 sind die Oberflächenaktivitäten dieser Alkohole angegeben.

Tabelle 14.

Oberflächenspannungsmessungen von wässrigen Lösungen isomerer Amylalkohole.  $t = 20^\circ \text{C}$ .

|                                  |          |      |      |      |      |      |      |      |       |
|----------------------------------|----------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| n-Butyl-carbinol                 | c        | 0    | 5,0  | 12,5 | 20,0 | 25,0 | 40,0 |      |       |
|                                  | $\gamma$ | 72,6 | 69,6 | 64,2 | 60,6 | 56,1 | 50,4 |      |       |
| $\gamma$ -Methyl Propyl-carbinol | c        | 0    | 13,5 | 25,0 | 50,0 |      |      |      |       |
|                                  | $\gamma$ | 72,6 | 64,3 | 57,3 | 50,0 |      |      |      |       |
| $\beta$ -Methyl Propyl-carbinol  | c        | 0    | 2,5  | 5,0  | 12,5 | 25,0 | 50,0 | 75,0 | 125,0 |
|                                  | $\gamma$ | 72,6 | 71,1 | 69,6 | 64,7 | 58,1 | 51,6 | 47,1 | 40,8  |
| $\alpha$ -Methyl Propyl-carbinol | c        | 0    | 5,0  | 7,5  | 10,0 | 12,5 | 15,0 | 20,0 | 25,0  |
|                                  | $\gamma$ | 72,6 | 69,4 | 67,7 | 66,1 | 65,1 | 64,2 | 62,1 | 59,9  |
| Diaetyl-carbinol                 | c        | 0    | 10   | 30   | 50   | 100  | 200  | 300  |       |
|                                  | $\gamma$ | 72,6 | 66,6 | 59,0 | 55,0 | 47,5 | 40,5 | 35,2 |       |
| Aethyl Di-Methyl-carbinol        | c        | 0    | 2    | 5    | 10   | 20   | 50   | 100  | 200   |
|                                  | $\gamma$ | 72,6 | 71,4 | 70,2 | 67,9 | 64,5 | 58,2 | 52,0 | 45,3  |
|                                  | c        | 300  | 400  | 500  | 600  | 800  | 900  | 1000 |       |
|                                  | $\gamma$ | 41,8 | 38,4 | 36,0 | 33,6 | 29,9 | 28,9 | 27,9 |       |

Tabelle 15.

Oberflächenaktivitäten isomerer Amylalkohole.

|          | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ |     | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ |     | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ |     | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ |     | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ |     | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ |  |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| $\gamma$ | c                                                                                                                                            |     | c                                                                                                                                                              |     | c                                                                                                                                  |     | c                                                                                                                                  |     | c                                                                                                                                                                                  |     | c                                                                                                                         |  |
| 65       | 11,5                                                                                                                                         | 1,0 | 11,8                                                                                                                                                           | 1,1 | 12,2                                                                                                                               | 1,1 | 12,8                                                                                                                               | 1,2 | 14,0                                                                                                                                                                               | 1,5 | 17,5                                                                                                                      |  |
| 60       | 19,0                                                                                                                                         | 1,1 | 20,0                                                                                                                                                           | 1,1 | 21,3                                                                                                                               | 1,3 | 24,8                                                                                                                               | 1,4 | 26,5                                                                                                                                                                               | 2,1 | 40,0                                                                                                                      |  |
| 55       | 27,0                                                                                                                                         | 1,3 | 34,0                                                                                                                                                           | 1,4 | 39,0                                                                                                                               | 1,6 | 42,0                                                                                                                               | 1,9 | 50,0                                                                                                                                                                               | 2,8 | 75,0                                                                                                                      |  |
| 50       | 41,0                                                                                                                                         | 1,3 | 53,0                                                                                                                                                           | 1,4 | 60,0                                                                                                                               | 1,7 | 70,0                                                                                                                               | 2,0 | 80,0                                                                                                                                                                               | 3,3 | 125,0                                                                                                                     |  |
| 45       | 62,5                                                                                                                                         | —   | —                                                                                                                                                              | 1,4 | 88,0                                                                                                                               | 1,7 | 112,0                                                                                                                              | 2,1 | 130,0                                                                                                                                                                              | 3,4 | 210,0                                                                                                                     |  |
| 40       | —                                                                                                                                            | —   | —                                                                                                                                                              | —   | 127,0                                                                                                                              | —   | 170,0                                                                                                                              | —   | 206,0                                                                                                                                                                              | —   | 325,0                                                                                                                     |  |

In dieser Tabelle beziehen sich alle Q-Werte auf das Oberflächenaktivitätsverhältnis des betreffenden isomeren Alkohols zum normalen.

Der normale Alkohol ist also oberflächenaktiver als die ihm isomeren Alkohole mit verzweigter Kohlenstoffkette. Die Oberflächenaktivität der Isomeren wächst mit der Entfernung der Seitenkette von der polaren OH-Gruppe. So ist  $\gamma$ -Methyl-Propyl-Carbinol aktiver als die  $\beta$ -Verbindung, und diese wiederum aktiver als die  $\alpha$ -Form. Unsymmetrisch verzweigte Ketten sind oberflächenaktiver als symmetrische.  $\alpha$ -Methyl-Propyl-Carbinol ist oberflächenaktiver als Diaethyl-Carbinol. Die Oberflächenaktivität wächst vom tertiären über die sekundären zu den primären Alkoholen.

### Oberflächenaktivität von homologen Stoffen mit verzweigten Ketten.

Bemerkenswerte Resultate lieferten die Untersuchungen von homologen Reihen von Alkoholen mit verzweigter Kohlenstoffe. Isobutylalkohol und  $\gamma$ -Methyl-Butylalkohol entsprechen einander bezüglich der Konstitution insofern, als bei beiden die gleichartige Verzweigung (Dimethyl-) soweit wie möglich von der OH-Gruppe entfernt ist, und nur die gerade Kette — wie stets bei Homologen — eine Differenz von  $\text{CH}_2$  aufweist. Vergleicht man die Oberflächenaktivitäten dieser Alkohole (Tab. 16), so findet man einen regelmäßigen Anstieg von Q mit sinkendem  $\gamma$  genau ebenso wie beim Vergleich normaler unverzweigter Ketten.

Tabelle 16.

t = 20° C.

| $\gamma$ | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{OH}  \end{array}  $ Isobutylalkohol<br>c | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{OH}  \end{array}  $ $\gamma$ -Methyl-Butylalkohol<br>c | Q<br>Meth.: Steig. |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 65       | 34                                                                                                                                                                     | 11,8                                                                                                                                                                                                       | 2,9                |
| 60       | 60                                                                                                                                                                     | 20,0                                                                                                                                                                                                       | 3,0                |
| 55       | 108                                                                                                                                                                    | 34,0                                                                                                                                                                                                       | 3,2                |
| 50       | 172                                                                                                                                                                    | 53,0                                                                                                                                                                                                       | 3,2                |

Die Tatsache allein, daß es sich wie im letzten Beispiel (Tab. 16) um einen Vergleich primärer Alkohole handelt, genügt aber nicht zum Zustandekommen dieser Regelmäßigkeit. Dieses beweist die Messung isokapillarer Lösungen von Isobutylalkohol und  $\beta$ -Methyln-Butylalkohol, die zwar auch beide primär sind, aber nicht der Voraussetzung gleicher Konstitution entsprechen. Wie Tab. 17 ersehen läßt, findet hier kein Anstieg von Q mit sinkendem  $\gamma$  statt.

Tabelle 17.

t = 20° C.

| $\gamma$ | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{OH}  \end{array}  $ Isobutylalkohol<br>c | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}-\text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{OH}  \end{array}  $ $\beta$ -Methyl-Butylalkohol<br>c | Q<br>Meth.: Steig. |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 65       | 34                                                                                                                                                                     | 12,2                                                                                                                                                                               | 2,9                |
| 60       | 60                                                                                                                                                                     | 21,3                                                                                                                                                                               | 2,8                |
| 55       | 108                                                                                                                                                                    | 39,0                                                                                                                                                                               | 2,8                |
| 50       | 172                                                                                                                                                                    | 60,0                                                                                                                                                                               | 2,9                |
| 45       | 245                                                                                                                                                                    | 88,0                                                                                                                                                                               | 2,8                |

Werden bei Alkoholen mit verzweigter Kohlenstoffkette 2  $\text{CH}_2$ -Gruppen in dieselbe Kette eingeführt (Isopropylalkohol und  $\alpha$ -Methyl-n-Propyl-Carbinol), so zeigt Q nach dem Radizieren ebenfalls Anstieg mit sinkendem  $\gamma$ .

Tabelle 18.

t = 20° C.

| $\gamma$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ Isopropylalkohol<br>c | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ $\alpha$ -Methyl-n-Propylcarbinol<br>c | Q<br>Meth.: Steig. |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 67,5     | 66                                                                                                               | 8,0                                                                                                                                                                       | 2,9                |
| 65       | 113                                                                                                              | 12,8                                                                                                                                                                      | 3,0                |
| 60       | 240                                                                                                              | 24,8                                                                                                                                                                      | 3,1                |
| 55       | 410                                                                                                              | 42,0                                                                                                                                                                      | 3,1                |
| 50       | 680                                                                                                              | 70,0                                                                                                                                                                      | 3,1                |
| 45       | 1080                                                                                                             | 112,0                                                                                                                                                                     | 3,1                |

Werden dagegen die beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen auf jede der beiden Ketten symmetrisch verteilt, so sinkt Q mit fallendem  $\gamma$ .

Tabelle 19.

t = 20° C.

| $\gamma$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ Isopropylalkohol<br>c | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ Diaethylcarbinol<br>c | Q<br>Meth.: Steig. |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 67,5     | 66                                                                                                                                     | 7,5                                                                                                                                                                                          | 3,0                |
| 65       | 113                                                                                                                                    | 14,0                                                                                                                                                                                         | 2,9                |
| 60       | 240                                                                                                                                    | 26,5                                                                                                                                                                                         | 3,0                |
| 55       | 410                                                                                                                                    | 50,0                                                                                                                                                                                         | 2,9                |
| 50       | 680                                                                                                                                    | 80,0                                                                                                                                                                                         | 2,9                |
| 45       | 1080                                                                                                                                   | 130,0                                                                                                                                                                                        | 2,9                |
| 43       | 1250                                                                                                                                   | 160,0                                                                                                                                                                                        | 2,8                |

Bei Einführung von 2  $\text{CH}_2$ -Gruppen als Seitenkette in einem Alkohol mit gerader unverzweigter Kette werden Traube'sche Quotienten erhalten, die mit sinkender Oberflächenspannung stark fallen. Als Beispiel wurde n-Propylalkohol und Diaethyl-Carbinol gewählt (Tab. 20). Hier ist zu bemerken, daß zu dem Unterschied der Kettenverzweigung noch hinzukommt, daß es sich um das Verhalten eines primären zu einem sekundären Alkohol handelt. Um-

gekehrt findet sich ein abnorm starker Anstieg von Q beim Verhältnis Isopropylalkohol zu Isobutylalkohol, d. h. einem sekundären zu einem primären Alkohol (Tab. 3).

Tabelle 20.

t = 20° C.

| $\gamma$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ n-Propylalkohol<br>c | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ Diaethyl-Carbinol<br>c | Q<br>Meth.: Steig. |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 70       | 38                                                                                                                        | 4,0                                                                                                                                                                                         | 3,1                |
| 65       | 113                                                                                                                       | 14,0                                                                                                                                                                                        | 2,9                |
| 60       | 222                                                                                                                       | 26,5                                                                                                                                                                                        | 2,7                |
| 55       | 360                                                                                                                       | 50,0                                                                                                                                                                                        | 2,7                |
| 50       | 560                                                                                                                       | 80,0                                                                                                                                                                                        | 2,6                |
| 45       | 840                                                                                                                       | 130,0                                                                                                                                                                                       | 2,6                |
| 40       | 1 140                                                                                                                     | 206,0                                                                                                                                                                                       | 2,3                |

Die Tabelle 21 enthält Q-Werte, die aus den von Schnell (11) kapillarimetrisch gemessenen Aminen: Mono-, Di- und Triäthylamin berechnet wurden. Hier gelten dieselben Regeln, die schon bei den Alkoholen mit verzweigten Kohlenstoffketten nachgewiesen wurden. Mit sinkendem  $\gamma$  fällt auch Q stark ab.

Tabelle 21.

Oberflächenaktivitäten von Aminen (aus Steighöhenmessungen von Schnell (11) ber.).

| $\gamma$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Monoäthylamin<br>c | Q   | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{NH} \end{array}$ Diaethylamin<br>c | Q   | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad   \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \end{array}$ Triäthylamin<br>c |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 70       | 380                                                                                                   | 2,2 | 78                                                                                                                                                                   | 2,7 | 11                                                                                                                                                                                                      |
| 65       | 820                                                                                                   | 2,2 | 160                                                                                                                                                                  | 2,7 | 22                                                                                                                                                                                                      |
| 60       | 1 260                                                                                                 | 2,4 | 220                                                                                                                                                                  | 2,6 | 34                                                                                                                                                                                                      |
| 55       | 1 800                                                                                                 | 2,1 | 400                                                                                                                                                                  | 2,6 | 62                                                                                                                                                                                                      |
| 50       | 2 800                                                                                                 | 1,9 | 750                                                                                                                                                                  | 2,5 | 122                                                                                                                                                                                                     |
| 45       | 4 650                                                                                                 | 1,9 | 1 240                                                                                                                                                                | 2,3 | 232                                                                                                                                                                                                     |
| 40       | 6 500                                                                                                 | 1,9 | 1 760                                                                                                                                                                | 2,0 | 430                                                                                                                                                                                                     |
| 35       | 8 400                                                                                                 | 1,8 | 2 500                                                                                                                                                                | 1,9 | 670                                                                                                                                                                                                     |
| 30       | 11 205                                                                                                | 1,5 | 5 000                                                                                                                                                                | 2,1 | 1 150                                                                                                                                                                                                   |
| 25       | 14 000                                                                                                | 1,3 | 8 120                                                                                                                                                                | 1,4 | 3 800                                                                                                                                                                                                   |

## Zur theoretischen Begründung der Traube'schen Regel.

Traube hat seine Regel nur rein empirisch zunächst für die Oberflächenaktivitäten wässriger Lösungen homologer Stoffe gefunden und auf Grund der Regel wichtige Beziehungen zwischen Oberflächenaktivitäten und anderen chemisch-physikalischen Größen, wie auch besonders biologischen Tatsachen festgestellt (1, 2, 12, 13, 14).

Die Theorie der Traube'schen Regel wurde indessen erst von Irwing Langmuir (15) entwickelt. Nach Langmuir darf die Regel nur für kleine Konzentrationen als gültig angenommen werden, indem hier die Arbeiten, die beim Übergang eines Mols von der im Innern der Flüssigkeit herrschenden Konzentration auf die Konzentration in der Oberfläche angewendet werden, von den Konzentrationen als solchen unabhängig sind und nur durch deren Verhältnis bestimmt werden.

Nun wurde festgestellt, daß die Traube'sche Regel bis zu recht erheblichen Konzentrationen Gültigkeit besitzt (siehe Tab. 3 u. 4). So besteht z. B. bei 27 Dyn/cm für isokapillare Lösungen von Aethyl- und Propylalkohol das Konzentrationsverhältnis 13,3 Mol/L : 4,8 Mol/L, was einem Q von 2,8 entspricht. Ebenfalls besteht für Ameisen- und Essigsäure bei 45 Dyn/cm das Verhältnis 17,0 Mol/L : 4,9 Mol/L, woraus sich der Quotient 3,3 errechnet. Nach Langmuir hätten wir hiernach alle diese Lösungen als verdünnt anzusehen und eine flache Lagerung der Moleküle in der Oberfläche anzunehmen.

Bereits H. Freundlich (16) weist darauf hin, daß man hiernach die  $\text{CH}_3$ -Ketten auch für höhere Konzentrationen in der Oberfläche ausgebreitet annehmen müsse, als sie bei der Ableitung der Langmuir'schen Gleichungen vorausgesetzt sind, da die Traube'sche Regel auch in ziemlich hohen Konzentrationen erfüllt sei. Freundlich weist auch auf die Möglichkeit anderer Ableitungen als der von Langmuir hin.

In einer Mitteilung von Cassel und Formstecher (10) wird gegenüber der Auffassung von Langmuir bemerkt: „Volmer hat darauf hingewiesen, daß die Gleichung von v. Szyszkowski, welche die Kapillarkurven der niederen Fettsäuren vorzüglich wiedergibt, einen für jedes Glied konstanten, aber mit zunehmender Kettenlänge abnehmenden Flächenbedarf erschließen läßt. Daher folgert er, daß die Moleküle stabförmig nach oben ragen.“

Cassel und Formstecher nehmen an, daß die in die Oberfläche eintretenden Moleküle gegen die Kohäsionskräfte aus dem Innern der Flüssigkeit herausgeholt werden müssen und folgern: „Die Adsorptionsenergie als Differenz der Grenzflächenenergie der einzelnen Moleküle in Lösung einerseits und im Adsorptionsraum andererseits wächst proportional mit der Oberfläche seiner Kohlenwasserstoffkette.“ Dieses bereits von Langmuir entworfene Bild „ist von speziellen Vorstellungen über die Orientierung der Moleküle in der Grenz-

schicht frei“ und „daß hierbei die Fettsäure- bzw. Alkoholmoleküle auch in äußerster Verdünnung senkrecht gerichtet sind, bereitet der Vorstellung für die niederen Glieder der homologen Reihen keine Schwierigkeiten“. Cassel und Formstecher gelangen somit zu einer von der Langmuir'schen Theorie abweichenden Erklärung der Traube'schen Regel. Sie bemerken: „Die Adsorption dieser leicht löslichen Substanzen an der Wasseroberfläche beruht darauf, daß die Kohlenwasserstoffkette durch die Kohäsionskraft des Wassers aus dem Innern um so kräftiger herausgedrängt wird, je länger sie ist. Hiernach sind die adsorbierten Moleküle auch in äußerster Verdünnung senkrecht zur Oberfläche orientiert und mit ihrer sauerstoffhaltigen Gruppe dem Wasser zugekehrt.“

Zu ganz analogen Anschauungen gelangt Traube (14) auf Grund seiner Haltdrucktheorie, indem er annimmt, daß die Haftintensitäten (d. h. die van der Waals Größen  $a_{1,2}$ ), zweier benachbarter Glieder homologer Reihen oberflächenaktiver, in Wasser löslicher Stoffe im Verhältnis von etwa 1 : 3 stehen, so daß die Arbeiten, welche beim Herausdrängen einer gelösten Molekel aus dem Innern der Flüssigkeit in die Oberfläche in Betracht kommen, in demselben Verhältnis stehen. Die Tatsache, daß der Zahlenfaktor sich mit der Konzentration ändert, bietet dem Verständnis keine Schwierigkeiten. Offenbar werden die Arbeitsleistungen, welche dem Transport eines Mols aus dem Innern der Flüssigkeit in die Grenzfläche entsprechen, eine Veränderung erfahren, wenn durch Erhöhung der Konzentration die gelösten Molekeln einander so nahe kommen, daß nicht nur die Größe  $a_{1,2}$  sondern auch die Größe  $a_{1,1}$  (die Eigenanziehung der Moleküle) nicht mehr vernachlässigt werden darf.

### Zusammenfassung.

Es wurde geprüft, ob bei den teilweise submikronischen Lösungen der höheren Alkohole und Fettsäuren des Traube'schen Quotient derselbe oder annähernd derselbe ist wie bei den rein molekulardispersen Lösungen der niederen Glieder der homologen Reihen, und ob die Lösungen der höheren Glieder trotz ihrer viel geringeren Löslichkeit und ihrer stark fortgeschrittenen Kolloidalität noch oberflächenaktiv sind.

Die Alkohole sind noch bis zum 16. Glied oberflächenaktiv. Die Säuren zeigen ebenfalls starke Oberflächenaktivität; bis  $C_{12}$  ist der Traube'sche Quotient meist größer als 3.

Die zwischen den zahlreichen, durch verschiedene Autoren ausgeführten Messungen der Oberflächenspannung häufig vorhandenen erheblichen Abweichungen sind zum Teil darauf zurückzuführen, daß verschiedene Apparate und Meßmethoden zur Anwendung kamen. Vergleichende Messungen derselben Lösung mit verschiedenen Apparaten (Kapillarmeter, Blasendruckapparat, Stalagmometer, Stagonometer) ergaben, daß nicht jede Methode ohne weiteres zur Messung einer jeden oberflächenaktiven Lösung geeignet ist. Die Steighöhenmethode ist bei den höheren Gliedern von  $C_7$  an nur mit größter Vorsicht bei ganz bestimmter Ausführungsweise anzuwenden und von  $C_{10}$  an überhaupt nicht mehr anwendbar. Blasendruckapparat, Stagonometer und Stalagmometer zeigen bis zum 8. Glied gute Übereinstimmung. Beim 9., 10. und 11. Glied erhält man mit dem Blasendruckapparat kleinere Oberflächenspannungen als nach den Tropfmethoden (Stagonometer, Stalagmometer).

Die Annahme, daß der Traube'sche Quotient von der Konzentration unabhängig ist, erwies sich als nicht zutreffend.  $Q$  ist um so größer, je niedriger  $\gamma$  ist, bei welchem man die Konzentration isokapillarer Lösungen miteinander vergleicht.

Die Traube'sche Regel, welche für homologe Stoffe gilt, scheint nur ein Spezialfall einer allgemeinen Regel zu sein, nach welcher die Oberflächenaktivitäten verwandter oberflächenaktiver Stoffe vielfach in bestimmten Beziehungen zueinander stehen.

Ein Vergleich der Verbindungen mit gerader Kohlenstoffkette mit den entsprechenden Iso-Verbindungen ergibt, daß gerade Ketten oberflächenaktiver sind als verzweigte. Von den Isomeren mit verzweigten Ketten sind diejenigen am oberflächenaktivsten, deren Seitenkette am weitesten von der polaren Hydroxylgruppe entfernt ist. Unsymmetrisch verzweigte Isomere sind aktiver als symmetrische. Die Oberflächenaktivität wächst von den tertiären über die sekundären zu den primären Verbindungen.

Zur Bildung des Traube'schen Quotienten dürfen nicht die Konzentrationen isokapillarer Lösungen von beliebig homologen Stoffen miteinander verglichen werden. Es genügt also auch nicht, wenn man darauf achtet, daß nur primäre oder nur sekundäre Alkohole (von denen beim Amylalkohol breits drei — jeder mit verschiedener Oberflächenaktivität — vorhanden sind) miteinander verglichen werden. Oberflächenaktivitätsmessungen homologer Stoffe mit an verschiedenen Stellen des Moleküls verzweigten C-Ketten ergaben, daß zur Bildung des Traube'schen Quotienten nur die Oberflächenaktivität solcher Verbindungen benutzt werden darf, die auch bezüglich der Konstitution einander vollkommen entsprechen, d. h. an derselben Stelle des Moleküls verzweigt sind.

Die Traube'sche Regel gilt auch für sehr konzentrierte Lösungen. Die Regel muß gelten, wenn man von der Haftdrucktheorie ausgehend

annimmt, daß die Arbeitsgrößen, welche der Beförderung einer gelösten Molekel vom Innern der Flüssigkeit in die Oberfläche entsprechen, bei zwei benachbarten Gliedern einer homologen Reihe oberflächenaktiver gelöster Stoffe im konstanten Verhältnis (1 : 3) zueinander stehen. Dieses Zahlenverhältnis muß aber in konzentrierten Lösungen eine Änderung erfahren, da die obige Arbeitsgröße modifiziert wird, sobald neben der Größe  $a_{1,2}$  (Haftintensität vom Gelösten am Lösungsmittel) auch die Größe  $a_{1,1}$  (Kohäsionswirkung der gelösten Moleküle) berücksichtigt werden muß.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. J. Traube, in dessen Laboratorium die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für seinen stets zur Verfügung gestellten Rat und für die Unterstützung, welche er der Arbeit angedeihen ließ, meinen besten Dank auszusprechen.

## Literaturverzeichnis.

1. Traube: Journ. f. prakt. Ch., Neue Folge, Bd. 31, 1885.
2. Traube: Anm. d. Ch., Bd. 265, S. 27, 1891.
3. Drucker: Ztschr. f. physik. Ch. Bd. 52, S. 641, 1905.
4. v. Szyszkowski: Ztschr. f. physik. Ch. Bd. 64, S. 385, 1885.
5. Traube: Bioch. Ztschr. Bd. 120, Bd. 130.
6. C. Forch: Wied. Anm. d. Physik, Bd. 68, S. 801, 189.
7. Frumkin, Ztschr. f. phys. Ch. 1925.
8. Hira Lal Roy: Diss. T. H. Berlin 1925.
9. L. I. Weber und A. C. Chatterji: Kolloid-Beihefte Bd. 38, H 10/12 412, 1933.
10. Cassel und Formstecher: Koll. Ztschr. Bd. 61, 1932.
11. Schnell: Ztschr. f. phys. Ch. A. Bd. 127, S. 121, 1927.
12. Traube: Pflügers Archiv f. d. ges. Physiologie, Bd. 105, 1904.
13. Traube und Klein: Koll. Ztschr. 29, S. 236, 1921.
14. Traube: Kolloid-Beihefte Bd. 37, H. 4/6, S. 120, 1933.
15. Langmuir: Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 39, S. 1883, 1917.
16. Freundlich: Kapillarchemie I, S. 85, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1930.



## Lebenslauf.

Als Sohn des Apothekers Albert Sternglanz und seiner Ehefrau Hedwig geb. Kuntz wurde ich am 23. 1. 1906 in Berlin geboren. Ich besuchte das Kirschner Reform-Realgymnasium in Berlin und bestand im Jahre 1924 die Reifeprüfung.

Hierauf wandte ich mich dem pharmazeutischen Studium zu. Nach Beendigung der dreijährigen praktischen Tätigkeit studierte ich am Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin, bestand im Mai 1930 das pharmazeutische Staatsexamen mit dem Prädikat „Gut“ und legte im April 1932 das chemische Verbandsexamen ab. Die Ausbildung in physikalischer Chemie erhielt ich am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin (Prof. Dr. M. Bodenstein).

Meine Lehrer an der Universität Berlin waren die Herren Professoren Anselmino, Bodenstein, Diels, Freundlich, Gilg, Maier, Mannich, Pringsheim, Schürhoff, Traube, Westphal.

